Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 2. 2025. (17-30)



Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir



Iron&Steel Society of Iran

Evaluation of Red Mud and Mg-Fe Spinel as Catalysts in the Conversion of Free Fatty Acids to Biodiesel*

Research Article

Elaheh Kosaripour[1], Behgam Rahmanivahid[2], Hamed Nayebzadeh[3]

DOI: 10.22067/jmme.2025.92609.1197

1- Introduction

Biodiesel, as a renewable fuel with numerous advantages over fossil fuels, has garnered significant attention in response to the diminishing reserves and limitations of fossil fuels. With fossil fuels providing about 80% of primary energy and the environmental concerns arising from greenhouse gas emissions, replacing them with biodiesel—which is non-toxic, possesses good lubricity, a higher cetane number, and an elevated flash point—can contribute to environmental protection and sustainable economic growth.

Since vegetable oils are not directly suitable for diesel engines due to their high viscosity, low oxidation stability, and reduced volatility, chemical modification through esterification has been proposed. In this process, triglycerides are converted into fatty acid alkyl esters in the presence of short-chain alcohols such as methanol or ethanol and a catalyst, because the fatty acid composition directly affects the physical and chemical properties of biodiesel.

In the present study, to address the challenges of conventional biodiesel production technologies—namely high costs and moisture sensitivity—novel catalytic methods and technologies have been examined. Among these innovative approaches is the utilization of industrial by-products such as red mud—a material containing iron, silica, calcium, and aluminum—as a cost-effective catalyst, as well as the use of magnetic catalysts based on $MgFe_2O_4$ spinel, which are preferred over heterogeneous catalysts due to their high efficiency and ease of separation. Furthermore, novel synthesis methods, such as solution combustion synthesis that harnesses the heat from chemical reactions, have been proposed for obtaining catalysts with enhanced mechanical, chemical, and thermal stability. Finally, the paper details the synthesis procedures, characterization (using XRD, BET-BJH, FTIR, and FESEM analyses), and evaluation of the catalysts' performance in biodiesel production.

2- Experimental

In this study, the catalysts of interest were prepared using two methods. In the first method, red mud (a waste product from the Iran Alumina Company-Jajarm) was dried for one day at 110°C without any pretreatment (sample one). For the second sample, an initial solution was prepared by combining iron and magnesium nitrates as oxidizing precursors with glycine as the reducing agent. To this end, the metallic nitrates and glycine were mixed in 60 cc of water and stirred until completely dissolved, then heated to 60°C to form a gel. The gel-like mixture was subsequently placed in a vertical furnace at 400°C; within 1 to 2 minutes, as water was expelled and white smoke was produced, a foam catalyst ($MgFe_2O_4$ spinel) was obtained.

Subsequently, the synthesized catalysts (red mud and $MgFe_2O_4$ spinel) were employed in the esterification reaction for biodiesel production. The reaction was carried out in a 100-cc autoclave reactor at 120°C, with a molar ratio of alcohol to oleic acid of 1:4, using 6 wt.% catalyst for 4 hours. The biodiesel conversion percentage was determined by titration and acid value measurement according to the following equation:

Conversion % = ((Acid Value (oleic acid) – Acid Value (methyl ester)) / Acid Value (oleic acid)) × 100.

3- Results and Discussion

The XRD analysis results of the synthesized samples showed that red mud is a complex mineral compound containing various metal oxides such as Al_2O_3, SiO_2, and Fe_2O_3. Additionally, the analysis confirmed that the $MgFe_2O_4$ spinel was successfully synthesized, indicating that magnesium and iron oxides were not formed separately within the spinel structure, likely due to

*Manuscript received March 12, 2025 , Revised April 6, 2025, Accepted, May 10, 2025.

[1] Researcher, Chemical and Material Engineering Faculty, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran.

[2] Corresponding author: Associate professor, Chemical and Material Engineering Faculty, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran. **Email:** behgam@esfarayen.ac.ir

[3] Associate professor, Chemical and Material Engineering Faculty, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan, Iran.

the high temperature involved in the solution combustion synthesis process.

FTIR analysis corroborated the XRD findings, revealing that the structure of red mud is highly complex with numerous metal-oxygen bonds, while the characteristic bonds in the spinel were also verified. FESEM analysis (with images shown in Figure 1) demonstrated that red mud exhibits very low porosity, essentially being non-porous, whereas the $MgFe_2O_4$ spinel sample is composed of numerous pores, indicating its porous nature, despite some slight particle agglomeration.

BET-BJH analysis results were in good agreement with the FESEM findings. They showed that the red mud sample had a specific surface area of approximately 8.003 m²/g and a pore diameter of 67.017 nm, whereas the sample produced via solution combustion synthesis exhibited a specific surface area of about 62.568 m²/g and a pore diameter of 2.205 nm. The esterification reaction (conducted at 120°C, with an alcohol-to-oil ratio of 14, 6 wt.% catalyst, and a 4-hour reaction time) indicated that the $MgFe_2O_4$ spinel achieved a higher conversion rate compared to red mud (Figure 2, up). In repeated utilization, an initial decrease in spinel performance was observed, which later stabilized (Figure 2, down). The high specific surface area and porous structure clearly justify its superior performance.

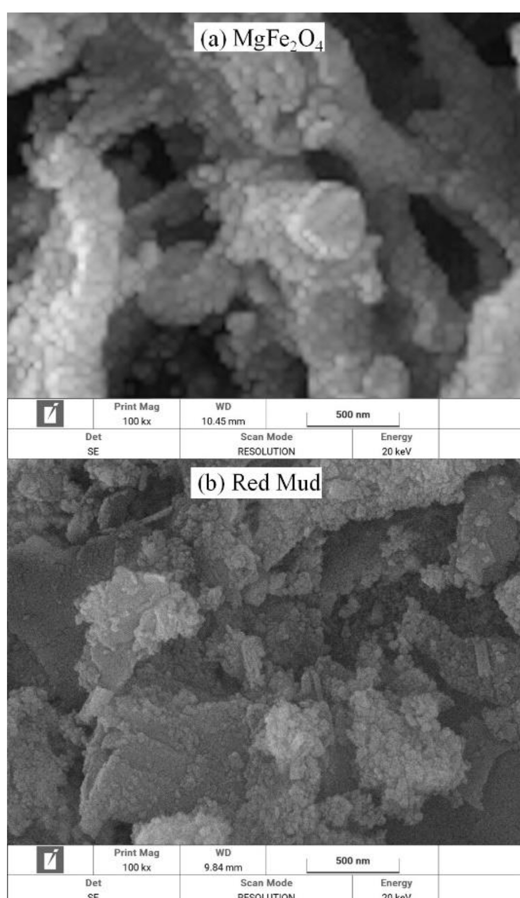


Figure 1. The FESEM analyses of synthesized samples.

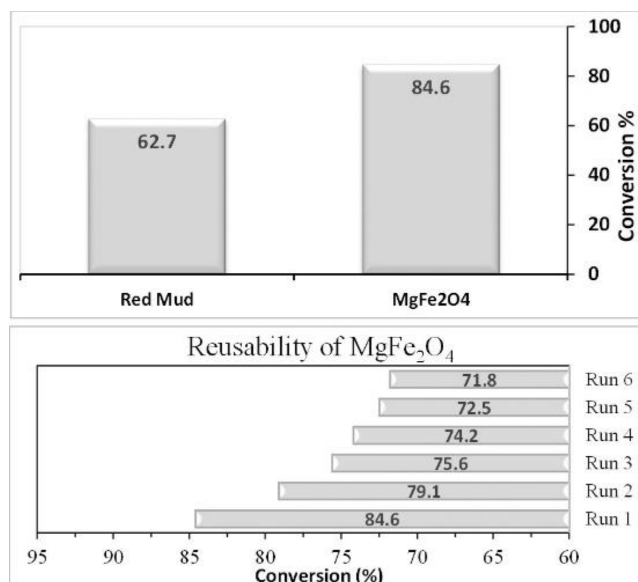


Figure 2. Synthesized samples performance in biodiesel production

4- Conclusion

The magnetic $MgFe_2O_4$ spinel catalyst was designed, synthesized, and studied to evaluate its improvement in biodiesel conversion compared to the red mud catalyst. The primary goal of this research was not only to observe its positive impact on the final biodiesel conversion rate but also to determine the most suitable catalyst for biodiesel production through the esterification reaction. The findings indicate that the $MgFe_2O_4$ spinel catalyst achieves significantly higher conversion efficiency (approximately 22% more) than the red mud catalyst due to its porous structure and higher specific surface area. However, the lower cost and abundance of red mud (a byproduct of aluminum production) make it an economically favorable alternative. Ultimately, if conversion efficiency is considered the primary factor, the $MgFe_2O_4$ spinel catalyst is a strong candidate for biodiesel production via esterification. Nonetheless, industrial catalyst selection must also take economic considerations into account.



مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



ارزیابی دو کاتالیست گل قرمز و اسپینل Mg-Fe در تبدیل اسید چرب آزاد به بیودیزل*

مقاله پژوهشی

الهه کوثری‌پور[۱] بهگام رحمانی وحید[۲] حامد نایب‌زاده[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2025.92609.1197

چکیده در مقاله حاضر اسپینل $MgFe_2O_4$ سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلایسین و گل قرمز گرفته شده از کارخانه آلومینای جاجرم به عنوان دو کاتالیست بر مبنای Fe، در فرایند استریفیکاسیون به منظور تولید بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت بررسی مشخصات فیزیکی، شیمیایی و ساختاری، برای هر دو نمونه از آنالیزهای XRD، FTIR، BET و FESEM استفاده شد و سپس هر دو نمونه به عنوان کاتالیست در واکنش استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از آنالیزهای انجام گرفته و همچنین تست راکتوری نشان داد که نانوکاتالیست سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلایسین، به لحاظ مشخصات فیزیکی ـ شیمیایی ـ ساختاری و همچنین عملکرد کاتالیستی در واکنش تولید بیودیزل بسیار مطلوب می‌باشد به طوری که در شرایط یکسان واکنش، مقدار تبدیل کاتالیست اسپینلی برابر ۸۴/۶ درصد است، در حالی که در همین شرایط مقدار تبدیل برای گل قرمز ۶۲/۷٪ می‌باشد. به این ترتیب کاتالیست‌های گل قرمز و اسپینل منیزیم فریت سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلایسین، با یکدیگر در دایره رقابت قرار گرفتند که در این بررسی کاتالیست اسپینلی Mg-Fe بسیار مؤثرتر عمل کرد و نتایج بهتری نسبت به کاتالیست گل قرمز برای واکنش استریفیکاسیون اسیداولئیک ارائه کرد. نتایج حاصل نشان داد که با وجود ارزان‌تر بودن کاتالیست گل قرمز (ضایعات فرایند تولید آلومینیوم)، درصد تبدیل اسپینل $MgFe_2O_4$ برای واکنش تولید سوخت ارزشمند بیودیزل بالاتر می‌باشد ولی به نظر می‌رسد برای مقایسه اقتصادی این دو کاتالیست نیاز به پژوهش‌های بیشتری باشد.

واژه‌های کلیدی کاتالیست نانوساختار، بیودیزل، گل قرمز، واکنش استریفیکاسیون، اسپینل $MgFe_2O_4$، سنتز احتراقی.

Evaluation of Red Mud and Mg-Fe spinel as Catalysts in the Conversion of Free Fatty Acids to Biodiesel

Elaheh Kosaripour Behgam Rahmanivahid Hamed Nayebzadeh

Abstract: *In the present study, $MgFe_2O_4$ spinel synthesized by the combustion method using glycine fuel and red mud obtained from the Jajarm alumina plant were evaluated as two Fe-based catalysts in the esterification process for biodiesel production. To investigate the physico-chemical, and structural characteristics, XRD, FTIR, BET, and FESEM analyses were performed for both samples, and then both samples were used as catalysts in the esterification reaction. The results of the analyses and reactor tests showed that the nano-catalyst synthesized by the combustion method with glycine fuel was very favorable in terms of physical-chemical-structural properties and catalytic performance in the biodiesel production reaction. Under the same reaction conditions, the conversion of the spinel catalyst was 84.6%, while under the same conditions, the conversion rate for red mud was 62.7%. Thus, the red mud and magnesium ferrite spinel (synthesized by the combustion method with glycine fuel) catalysts competed with each other, with the Mg-Fe spinel catalyst performing much more effectively and showing better results compared to the red mud catalyst for the esterification reaction of oleic acid. The results indicated that despite the red mud catalyst being cheaper (a waste product from the aluminum production process), the $MgFe_2O_4$ spinel conversion for producing valuable biodiesel fuel was higher. However, it seems that further research is needed for an economic comparison of these two catalysts.*

Key Words Nanostructured catalyst, biodiesel, red mud, ester exchange reaction, $MgFe_2O_4$ acetylene, combustion synthesis.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۱۲/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۲/۲۱ می‌باشد.

(۱) محقق، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

Email: behgam@esfarayen.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی، ایران.

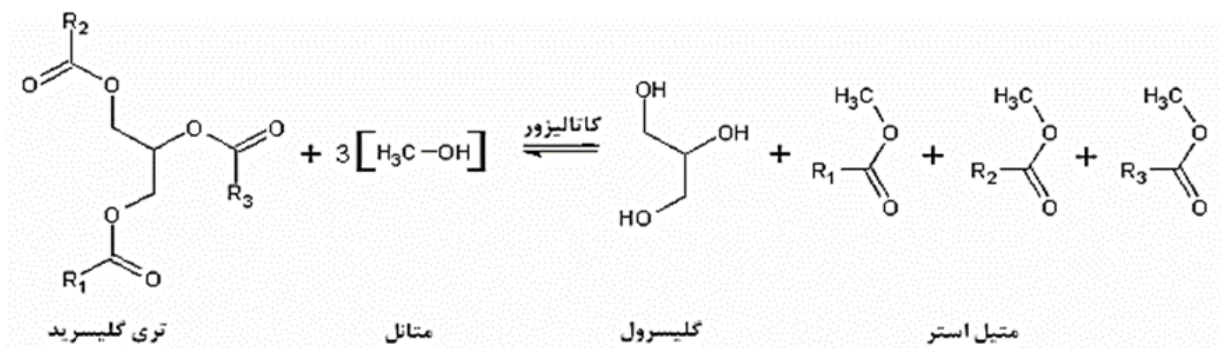
مقدمه

در حدود ۸۰٪ از انرژی‌های اولیه مصرفی، سوخت‌های فسیلی هستند. با توجه به کاهش روزانه منابع فسیلی و محدود بودن این منابع، نیاز به منابع جایگزین به شدت احساس می‌شود به طوری که این موضوع در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است [1-2]. همچنین توسعه انرژی‌های جایگزین به عنوان انتخابی برای داشتن رشد اقتصادی پایدار در میان جوامع بشری مطرح است. در این میان بیشترین توجه به سوخت‌های بیولوژیکی و به ویژه بیودیزل بوده است [3-4]. از جمله مزیت‌های بیودیزل نسبت به سوخت‌های فسیلی می‌توان به تجدیدپذیری، غیر سمی بودن، روان‌کنندگی (که باعث طول عمر بیشتر قطعات می‌شود)، عدد ستان بیشتر و نقطه اشتعال بالاتر اشاره کرد [5-6].

استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی در موتورهای دیزلی به دلایلی که در ادامه اشاره می‌شود از نظر فنی ممکن نیست: ۱) گرانروی بالا و ۲) پایداری پایین در برابر اکسایش (و متعاقبا واکنش پلیمری شدن) و ۳) فراریت پایین. علاوه بر این استفاده طولانی‌مدت از روغن‌های گیاهی موجب مشکلات جدی از قبیل تخریب و چسبندگی رینگ در موتور می‌شود. بنابراین این روغن‌ها باید تحت یک واکنش شیمیایی مانند تبادل استری (Transesterification) قرار گیرند تا گرانروی کاهش یابد. در این واکنش تری‌گلیسریدها به آلکیل استر اسید چرب تبدیل می‌شوند. این واکنش در حضور الکل‌های با زنجیره کوتاه مانند متانول یا اتانول و یک کاتالیست مانند یک باز یا یک اسید انجام می‌گیرد [7].

نمایی از واکنش تبادل استری در شکل (۱) نشان داده شده است. در واقع بیودیزل یک سوخت جانبی مشتق شده از روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی است. معمولا تری‌گلیسیریدهای روغن گیاهی یا چربی‌های حیوانی شامل چندین اسید چرب مختلف هستند که هر کدام از این اسیدهای چرب خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند که ترکیب آن‌ها بر خواص بیودیزل تأثیر به‌سزایی دارد [8].

همان طور که اشاره شد، کمبود سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت نفت، تقاضای جهانی برای انرژی‌های تجدیدپذیر و انتشار گازهای گلخانه‌ای به دلیل فعالیت‌های انسانی، علاقه به تولید سوخت‌های زیستی جایگزین مانند بیودیزل را افزایش داده است. بیودیزل، یک منبع انرژی جایگزین و سبز را می‌توان از انواع منابع بیولوژیکی تولید کرد. افزایش قیمت انرژی، توسعه مصرف انرژی و دلایل زیست‌محیطی، همگی از عوامل حیاتی برای پیشرفت تولید بیودیزل هستند [10]. در این پژوهش، روش‌ها، نحوه سنتز و ارزیابی دو کاتالیست سنتز شده در فناوری تولید بیودیزل مورد بحث قرار می‌گیرند، در حالی که محدودیت‌ها و چالش‌های آن‌ها به طور انتقادی توضیح داده می‌شوند. مطالعه حاضر بر فناوری‌های کاتالیزوری و همچنین پتانسیل این فناوری نوظهور در بازده نهایی و چشم‌انداز آینده آن‌ها تمرکز دارد. چالش‌های کنونی فناوری‌های مرسوم (هزینه‌های بالا، حساسیت به وجود آب در خوراک و درصد اسید چرب آزاد((Free Fatty Acid (FFA)) همپوشانی با مصرف مواد غذایی، و اثرات نامطلوب زیست‌محیطی) رشد تولید بیودیزل را با پتانسیل کامل آن منع می‌کند[11]. از این رو، روش جایگزین مورد بحث در این مطالعه بر این تنگناها غلبه کرده است (استفاده از واکنش استری شدن(Esterification) به جای تبادل استری) و فرصت‌هایی را برای افزایش مقیاس صنعتی و رشد بیودیزل معرفی می‌کند. استفاده از این کاتالیست‌های سنتز شده در جهت تولید بیودیزل و ارزیابی ویژگی‌ها و درصد تبدیل هر یک، از هدف‌های اصلی این پژوهش است. این فناوری‌های جایگزین، جدای از تأثیرشان بر محیط زیست و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای، می‌توانند راه‌حلی برای کمبود سوخت‌های فسیلی و تقاضای بالای آن در نظر گرفته شوند. برای این منظور، تحقیقات بیشتر در مورد مقیاس تولید صنعتی فناوری‌های نوظهور ضروری است [12].



شکل ۱ واکنش تولید بیودیزل (متیل استر) از واکنش تری‌گلیسرید و متانول در حضور کاتالیزور [۹]

گل قرمز((Red Mud (RM)) محصول جانبی صنعت آلومینیوم است که حاوی عناصری مانند آهن، سیلیس،کلسیم و آلومنیوم است و معمولا به عنوان ضایعات شناخته می‌شود. استفاده از این ضایعات به عنوان یک کاتالیزور مقرون به صرفه در تولید بیودیزل می‌تواند اقتصاد و محیط زیست را در این فرایند بهبود بخشد. برای تحقق بخشیدن به موضوع تولید بیودیزل با بالاترین کیفیت، هزینه کاتالیست کمتر و تولید کاتالیزور با راندمان نسبتا بالا، در حال حاضر مطالعات بسیاری در راستای تولید کاتالیست‌هایی مبتنی بر گل قرمز انجام شده است [13]. از یافته‌های این مطالعات مشخص شد که استفاده از گل قرمز به عنوان کاتالیزور نه تنها باعث افزایش نسبی خواص سوخت می‌شود، بلکه آسیب وارده بر محیط زیست را در قالب کاهش انتشارگازهای آلوده و کاهش مصرف سوخت در پی دارد. از آن جایی که گل قرمز یک زباله بلااستفاده از صنعت آلومینیوم است، استفاده از آن برای تولید بیودیزل می‌تواند از نظر اقتصادی یک گزینه مقرون به صرفه باشد [14]. به عنوان مثال لیو و همکاران تأثیر دمای کلسینه کردن گل قرمز به عنوان یک کاتالیست ارزان‌قیمت را، قبل از استفاده برای واکنش تولید بیودیزل، مورد بررسی قرار دادند [15]. در کار دیگری سنتیل و همکاران به مقایسه گل قرمز و KOH به عنوان دو کاتالیست مختلف در تولید بیودیزل از روغن ماهوآ پرداختند و به این نتیجه رسیدند که گل قرمز علاوه بر فعالیت بهتر در واکنش، سوختی با خواص بهتر نیز تولید می‌کند [16]. دوآن و همکاران هم از گل قرمز به عنوان پایه کاتالیست (با فاز فعال نیکل) برای تبدیل پالمیتیک اسید به بیودیزل استفاده کردند [17]. همچنین از طریق بازیابی و استفاده این زباله با ارزش می‌توان قدمی مثبت در جهت سلامت محیط زیست و تولید این سوخت سبز برداشت.

در کنار مزایای ذکر شده برای گل قرمز، کاتالیست مغناطیسی با پایه اسپینلی Mg-Fe به دلیل بازدهی بالاتر در درصد تبدیل نهایی نیز در فرایند استریفیکاسیون پیشنهاد می‌شود. این کاتالیست می‌تواند بسیار مفیدتر و کاربردی‌تر باشد و راندمان تولید بیودیزل با استفاده از این کاتالیست بالا خواهد بود.

فرمول کلی اسپینل‌ها AB_2O_4 است، که در آن یون چهار وجهی (فلز دو ظرفیتی) موقعیت A را و یک یون هشت وجهی (فلز سه ظرفیتی) موقعیت B را اشغال می‌کند. در حفره‌های هشت ضلعی، اسپینل‌های فریت با فرمول MFe_2O_4 (Fe، Co، Cu، Ni =M، و غیره) دارای یک مکعب FCC (ساختارFCC: ساختار هشت مولکول در یک سلول واحد از شبکه اسپینل است که از چهار اکسیژن، دو فلز سه‌ظرفیتی و یک فلز دوظرفیتی تشکیل شده است. بنابراین، یک سلول واحد دارای ۳۲ یون اکسیژن و ۲۴ فلز است [18, 19].

اسپینل‌های فلزی دارای ساختار مطلوبی هستند، و همچنین پایداری الکتروشیمیایی بالا و فراوانی در طبیعت از خواص اصلی اسپینل منیزیم ـ فریت است [20,21]. همچنین این اسپینل‌ها فعالیت کاتالیستی قابل توجهی نیز دارند که سبب افزایش بازده خواهند شد. علاوه بر این، حضور اسپینل‌های فلزی مغناطیسی به عنوان کاتالیست، سبب تقویت ویژگی مغناطیسی بودن کاتالیست خواهد شد و جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش راحت‌تر خواهد بود. از این رو به ارزیابی این دو کاتالیست مؤثر در فرایند تولید بیودیزل می‌پردازیم.

تولید بیودیزل از طریق کاتالیست‌های همگن و ناهمگن انجام‌پذیر می‌باشد. اگر چه کاتالیست‌های همگن در فرایند تولید بیودیزل دارای مزایایی همچون فعالیت بالا و شرایط عملیاتی پایین و... هستند، اما دارای چالش‌هایی همچون تشکیل صابون، جداسازی دشوار و تکرارپذیری پایین می‌باشند [22]. اما کاتالیست‌های ناهمگن از مزایایی هم‌چون جداسازی بهتر، تکرارپذیری بیشتر نسبت به کاتالیست‌های همگن و حذف تولید صابون برخوردار می‌باشند؛ بر همین اساس در این پژوهش برای تولید بیودیزل از کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌شود. از نکاتی که در عملکرد کاتالیست‌های ناهمگن باید مورد توجه قرار بگیرد طراحی نوع کاتالیست و روش سنتز متناسب با نوع فرایند، سنتز آسان و سریع و مقرون به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی می‌باشد [23]. اسپینل‌ها شامل مهم‌ترین دسته از اکسید فلزات می‌باشند که در تولید کاتالیست‌های ناهمگن کاربردهای فراوانی دارند. به طوری که از آن‌ها به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در فرایندهای شیمیایی استفاده می‌شود. برای دستیابی به کاتالیستی با مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بالا و همچنین سطوح متخلخل می‌توان از این دسته از کاتالیست‌ها یا پایه‌ها (اسپینل‌ها) استفاده کرد [24]. در این پژوهش گل قرمز و اسپینل $MgFe_2O_4$ در ساختار کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. اسپینل‌ها به روش‌های مختلفی مانند همرسوبی، سل‌ژل هیدروترمال و... سنتز می‌شوند. در واقع با انتخاب روش سنتز صحیح می‌توان به قابلیت‌های محبوب کاتالیست دست یافت. اما با توجه به بزرگ بودن مولکول‌های تری‌گلیسیرید در واکنش تبادل استری علاوه بر واکنش سطحی برای نفوذ این مولکول‌ها به داخل کاتالیست و انجام واکنش، به ایجاد حفره‌های بزرگ در سطح کاتالیست احتیاج است که به نظر می‌رسد سنتز کاتالیست به روش احتراقی با انتخاب بهترین شرایط و روش حرارت‌دهی بهینه، این شرایط را نسبت به روش‌های دیگر بهتر فراهم خواهد کرد [25]. روش‌های سنتی و روش‌های مرسوم که برخی از آن‌ها در قسمت‌های قبل توضیح داده شد ارضاکننده محققان برای تولید کاتالیست‌ها نمی‌باشند. زیرا مشکلات عدیده‌ای همانند هزینه‌های زیاد، صرف انرژی و زمان زیاد، نیازمندی به تجهیزات پیچیده و غیره را دارند. از این رو محققان به دنبال روش‌های نوینی برای سنتز کاتالیست‌ها می‌باشند که سنتز احتراقی یکی از این روش‌ها است. روش‌های احتراقی مزایای جالب توجهی نسبت به روش‌های سنتی و روش‌های مرسوم دارند. برجسته‌ترین این مزیت‌ها، گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی (به جای یک منبع خارجی) است که به تنهایی انرژی سنتز را تأمین می‌کند [26]. همچنین، تجهیزات ساده به جای کوره‌های دما بالا یا تجهیزات با صرف انرژی زیاد، کافی است. علاوه بر این، یک جنبه جالب توجه از فرایند احتراق توانایی آن برای تولید مواد با خلوص بالا است؛ زیرا در دماهای بالا ناخالصی‌های فرار جذب شده یا موجود در واکنش‌دهنده‌ها پاک‌سازی می‌شوند. در شیب‌های دمایی بالا همراه با سرعت‌های بالای سرد کردن در موج احتراق، ممکن است ریزساختارهای یگانه‌ای را که به روش‌های مرسوم قابل دستیابی نیستند به وجود آورد. همچنین ویژگی‌های دیگری از قبیل مصرف ناچیز انرژی، سرعت بالا، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و راندمان بالا باعث شده که با وجود گذر مدت زمان کوتاه از معرفی آن، بسیار مورد توجه واقع شود [27].

در ادامه این پژوهش به شرح مراحل سنتز و تعیین خصوصیات کاتالیست‌های مورد بررسی و مقایسه آن‌ها و سامانه مورد استفاده برای تست راکتوری نمونه‌های سنتزی پرداخته خواهد شد. کاتالیست اسپینل منیزیم ـ فریت سنتز شده در این مقاله به روش سنتز احتراقی با کوره معمولی تهیه شده است. برای ارزیابی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی از آنالیزهایی نظیر طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD (X-ray Diffraction، جذب و دفع گاز نیتروژن-(brunauer-emmett-teller) (BET-BJH)، اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER)(FTIR) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی(Field Effect Scanning Electron Microscopy) (FESEM) استفاده شده است که نتایج آن در ادامه توضیح داده شده است. همچنین در این پژوهش برای بررسی کاتالیست‌ها در فرایند تولید بیودیزل نیاز به سامانه ارزیابی عملکرد کاتالیست است که جزئیات آن نیز در ادامه بیان خواهد شد.

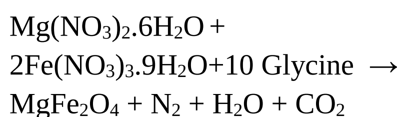
مواد و روش‌ها

در این بخش به شرح و بررسی مراحل سنتز و روش‌های تعیین خصوصیات کاتالیست‌های سنتزی و سامانه مورد استفاده برای

تست راکتوری نمونه‌های سنتزی پرداخته خواهد شد.

مواد. مواد اولیه مورد استفاده در مرحله آماده‌سازی تأثیر فراوانی در خصوصیات نانوکاتالیست‌های نهایی سنتز شده دارند. کاتالیست اسپینلی به روش سنتز احتراقی با کوره معمولی سنتز گردید و گل قرمز (RM) از کارخانه آلومینای جاجرم تهیه شد. برای سنتز نانوکاتالیست اسپینلی سرامیکی به روش احتراقی با سوخت گلایسین، از نیترات منیزیم شش‌آبه ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$, Merck, 99%)، نیترات آهن نه‌آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Merck, 99%)، گلایسین (NH_2CONH_2; Merck, 99%) بدون هیچ گونه خالص‌سازی و همچنین آب دی‌یونایز شده استفاده گردید. در واکنش استری شدن اولئیک اسید ($C_{18}H_{34}O_2$, Merck, 99.5%) و متانول (CH_3OH; Merck 99%) استفاده شده است.

روش آماده‌سازی کاتالیست‌ها. گل قرمز استفاده شده در این پژوهش بعد از تحویل از شرکت آلومینای جاجرم بدون هیچ پیش‌فرآوری دیگری فقط دمای ۱۱۰ °C به مدت یک شبانه‌روز قرار گرفت تا خشک شود. سنتز $MgFe_2O_4$ با مخلوط کردن نمک یون‌های فلزی به عنوان پیش‌سازهای اکسید کننده (نیترات‌های آهن و منیزیم) و گلایسین به عنوان یک عامل احیا کننده برای تشکیل محلول اکسیداسیون و کاهش شروع شد. ترکیب اولیه محلول بر اساس ظرفیت کل واکنش دهنده‌های اکسید کننده و احیا کننده، با استفاده از پیش‌سازها و مفاهیم شیمیایی بر اساس استوکیومتری واکنش زیر محاسبه شد. سپس مخلوط حاصل شده در معرض حرارت مستقیم در دمای ۴۰۰ °C قرار گرفت.



$$Mg(NO_3)_2.6H_2O + 2Fe(NO_3)_3.9H_2O + 10\ Glycine \rightarrow MgFe_2O_4 + N_2 + H_2O + CO_2$$

کاتالیست اسپینلی با روش سنتز احتراقی در محلول بر اساس مراحل زیر سنتز شد:

ابتدا مواد اولیه که شامل نیترات فلزی از جمله نیترات‌های منیزیم و آهن است به همراه سوخت گلایسین به بشر حاوی ۶۰cc آب اضافه شد. مخلوط بر روی هات پلیت با ۳۰۰ دور در دقیقه و دمای محیط هم زده شد تا انحلال کامل گردد. سپس دمای محلول بر روی هات پلیت به ۶۰°C رسانیده شد. بعد از تبخیر آخرین قطرات مایع، ترکیب ژل مانندی باقی ماند. آن‌گاه بشر داخل یک کوره عمودی در دمای ۴۰۰°C قرار گرفت. بعد از مدت زمانی حدود ۱ تا ۲ دقیقه و خروج کامل آب باقی مانده، دود سفید بسیار زیادی از محلول خارج گردید و محلول مشتعل شد. در نهایت کاتالیست فومی‌شکلی حاصل شد. نمایی از کاتالیست سنتزی در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ کاتالیست $MgFe_2O_4$ سنتز شده به روش احتراقی با سوخت گلایسین

روش تولید بیودیزل. عملکرد کاتالیست‌های گل قرمز و اسپینل مغناطیسی $MgFe_2O_4$ سنتز شده توسط سنتز احتراقی برای واکنش استریفیکاسیون در راکتور اتوکلاو کاتالیستی به حجم ۱۰۰ cc در دمای ۱۲۰ °C، نسبت مولی الکل به روغن (اولئیک اسید) ۱۴ و با ۶ درصد وزنی کاتالیست نسبت به خوراک و در زمان ۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت که برای هر دو نمونه شرایط یکسان در نظر گرفته شد. درصد تبدیل بیودیزل تولید شده در واکنش‌ها با کمک محاسبات تیتراسیون به دست آورده شد. برای محاسبه شاخص عدد اسیدی، ۰/۳گرم نمونه در ۵۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد، سپس چند قطره محلول فنول فتالئین الکلی ۱٪ به آن افزوده شد و به سرعت با محلول پتاسیم در اتانول تیتر شد تا معرف تغییر رنگ دهد. حجم محلول پتاس الکلی استفاده شده به همراه دیگر مقادیر ذکر شده در معادلات زیر قرار گرفت تا مقدار شاخص اسیدی به دست آید. در نهایت با استفاده از شاخص اسیدی و فرمول ارائه شده در زیر درصد تبدیل به دست آمد.

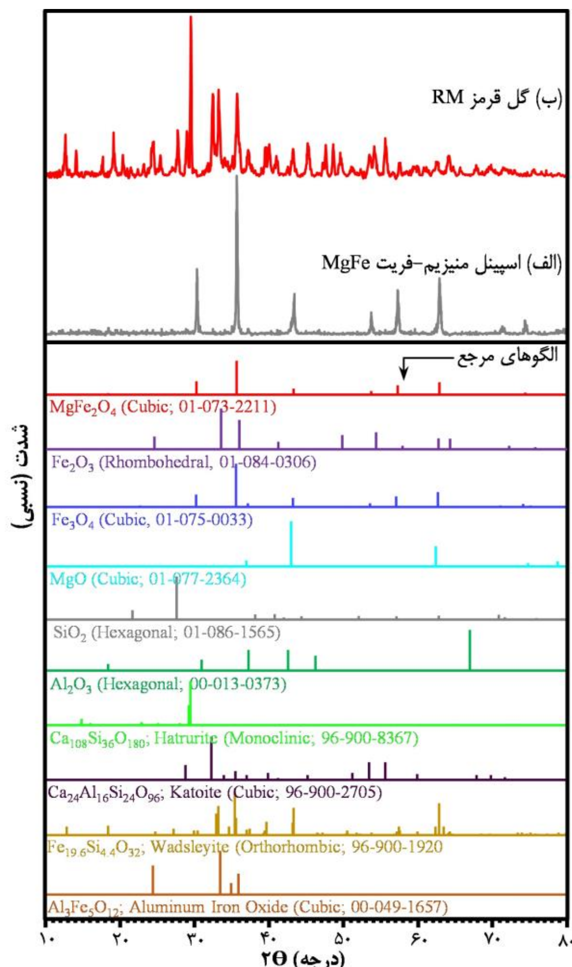
$$AV = \frac{N \times M_W \times V}{W} \quad (۱)$$

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{oleic\ acid} - AV_{methyl\ ester}}{AV_{oleic\ acid}} \times 100 \quad (۲)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیته (۰/۰۱ نرمال) محلول پتاس اتانوله، M_W وزن مولکوای پتاس، V حجم محلول پتاس ـ اتانول به کار برده شده برای تیتراسیون و W وزن نمونه می‌باشد. هر آزمایش سه مرتبه انجام می‌شود و میانگین آن‌ها به عنوان بازده در نظر گرفته می‌شود.

بحث و نتایج

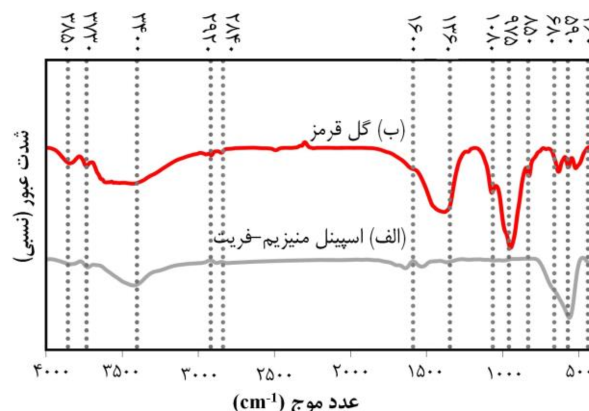
آنالیز XRD. در شکل (۳) نتایج مربوط به آنالیز XRD دو نمونه مورد بررسی در این مقاله آورده شده است. با مقایسه نتایج حاصل و پیک‌های ایجاد شده در شکل ۳– الف) با کارت استاندارد (JCPDS No. 01-073-2211) می‌توان بیان کرد که حضور پیک‌های شاخص ایجاد شده در θ۲های ۳۰/۵، ۳۶/۵، ۴۳، ۵۷،۵۳، ۶۲/۸ مربوط به فاز مکعبی ساختار بلوری اسپینل منیزیم فریت است. همچنین با مقایسه این پیک‌ها با کارت‌های استاندارد MgO، Fe_2O_3 و Fe_3O_4 می‌توان گفت که اکسیدهای منیزیم و آهن به صورت مجزا در ساختار اسپینل ایجاد نشده‌اند که دلیل این موضوع می‌تواند به خاطر دمای بالای فرایند سنتز احتراقی باشد. شکل ۳ – ب) مربوط به آنالیز XRD نمونه گل قرمز می‌باشد. گل قرمز یک ترکیب معدنی پیچیده است و اکسیدهای فلزی مختلفی مانند Al_2O_3، SiO_2 و Fe_2O_3 در آن وجود دارد. با بررسی پیک‌های ایجاد شده در آنالیز گل قرمز با کارت‌های استاندارد، می‌توان از وجود ساختارهای بلوری تک فلزی Fe_2O_3 (JCPDS No. 01-084-0306, Rhombohedral)، Al_2O_3 (JCPDS No. 00-013-0373, Hexagonal)، Fe_3O_4 (JCPDS No. 01-075-0033, Cubic)، SiO_2 (JCPDS No. 01-086-1565, Hexagonal)، MgO (JCPDS No. 01-077-2364, Cubic) در آن آگاه شد. همچنین بلورهای اکسیدهای چند فلزی $Ca_{24}Al_{16}Si_{24}O_{96}$ (JCPDS No. 96-900-2705, Cubic)، $Al_3Fe_5O_{12}$ (JCPDS No. 00-049-1657, Cubic)، $Ca_{108}Si_{36}O_{180}$ (JCPDS No. 96-900-8367, Monoclinic)، و $Fe_{19.6}Si_{44}O_{32}$ (JCPDS No. 96-900-1920, Orthorhombic) می‌باشد.



شکل ۳ آنالیز XRD نمونه‌های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم ـ فریت و ب) گل قرمز

آنالیز FTIR. برای تشخیص گروه‌های عاملی موجود در نانوکاتالیست‌های سنتزی از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شده است. نتایج این آنالیز در بازه عدد موج ۴۰۰–۴۰۰۰ cm^{-1} در شکل (۴) آمده است. این آنالیز معمولا برای شناسایی مواد روی سطح، که شناسایی آن‌ها با تکنیک‌های دیگر سخت است به کار می‌رود. در این آنالیز، پیک‌های در محدوده عدد موجی ۴۰۰–۸۰۰ cm^{-1} پیوندهای فلزی ظاهر می‌شوند که می‌تواند به صورت پیوند ترکیبی دو کاتیون فلزی و یک اتم اکسیژن در مرکز نیز باشد که در ساختارهای اکتاهدرال و یا تتراهدرال جای گرفته است [28]. همان طور که در شکل مشخص است، هر دو نمونه دارای پیک‌های ارتعاشی مشابه با

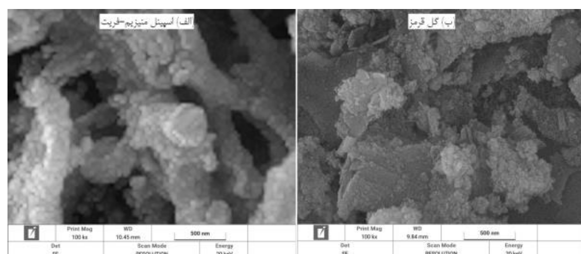
شدت‌های متفاوت هستند و ساختارها تفاوت زیادی با یکدیگر دارند و شدت پیک‌ها با هم متفاوت است. ساختار پیک‌ها نشان دهنده این امر می‌باشد که هر چه شدت پیک‌ها بیشتر باشد احتمالا میزان پیوندهای بیشتری متصل بوده و پیوندها شدیدتر بوده است. با توجه به نمودارهای ارائه شده کاملا مشخص است که نمونه کاتالیست اسپینلی منیزیم ـ فریت پیک شدیدی در حدود ۵۹۰ cm^{-1} دارد که مربوط به پیوند فلزی قوی منیزیم ـ آهن می‌باشد که این پیک در ساختار گل قرمز مشاهده نمی‌شود. همچنین برخی از پیک‌های ریز در محدوده cm^{-1} ۱۰۰۰ تا ۳۵۰۰ نیز مشاهده می‌شود که به CO_2 و H_2O جذب شده توسط سطح از محیط پیرامون و H_2O موجود در ساختار نمونه ارتباط دارد. پیک‌های زیادی که در محدوده کمتر از cm^{-1} ۱۰۰۰ در نمونه گل قرمز مشاهده می‌شود مربوط به پیوندهای فلز ـ اکسیژن می‌باشد که نشان می‌دهد اکسیدهای فلزی زیادی در ساختار این نمونه وجود دارد.



شکل ۴ آنالیز FTIR نمونه‌های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم ـ فریت و ب) گل قرمز

آنالیز FESEM. شکل (۵) مورفولوژی سطحی کاتالیست‌های مورد بررسی در این مقاله که توسط آنالیز FESEM حاصل شده است را نشان می‌دهد.

با مقایسه دو شکل ۵- الف) و شکل ۵- ب) به راحتی می‌توان مشاهده کرد که گل قرمز دارای خلل و فرج‌های بسیار پایینی است و به عبارتی نمونه متخلخل نمی‌باشد. اما نمونه اسپینل منیزیم ـ فریت از خلل و فرج زیادی تشکیل شده است، به طوری که می‌توان گفت این نمونه متخلخل است ولی اندکی اگلومره شدن ذرات نیز در آن مشاهده می‌شود. تخلخل زیاد در نمونه اسپینلی می‌تواند به خاطر سنتز احتراقی باشد، زیرا در حین سنتز به این روش، گازهای حاصل از احتراق برای خارج شدن از نمونه حفرات زیادی ایجاد می‌کنند. با توجه به استفاده از نمونه‌ها برای تولید بیودیزل از اسید اولئیک که هر دو دارای مولکول‌های بزرگی هستند، می‌توان پیش‌بینی کرد که نمونه اسپینلی به دلیل تخلخل زیاد احتمالا نتیجه بهتری در فرایند تولید بیودیزل داشته باشد.



شکل ۵ آنالیز FESEM نمونه‌های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم ـ فریت MgFe، ب) گل قرمز RM

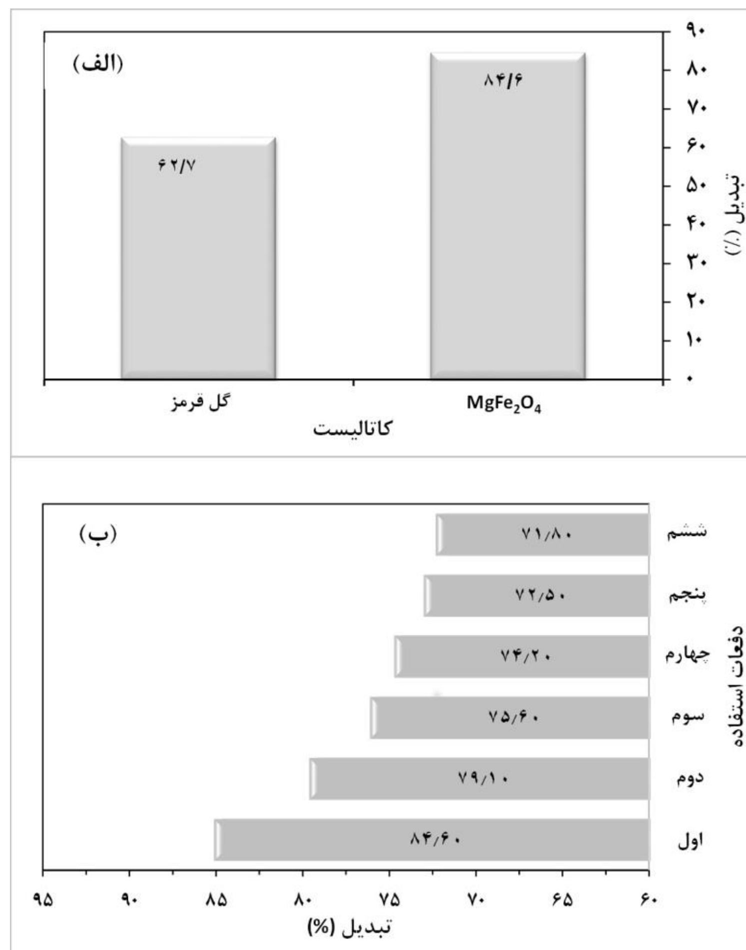
آنالیز BET-BJH با توجه به اینکه واکنش شیمیایی استریفیکاسیون در فاز مایع با مولکول‌های درشت انجام می‌شود (مولکول‌های اسید چرب آزاد و بیودیزل)، در کاتالیست‌های غیرهمگن باید قطر حفرات کاتالیست به اندازه کافی بزرگ باشد که واکنش شیمیایی فقط در سطح کاتالیست انجام نشود بلکه مولکول‌های فاز مایع بتوانند به خوبی به داخل حفرات نفوذ کنند. لذا سطح فعال، حجم حفرات و قطر متوسط کاتالیست پارامترهای مهمی در این کاتالیست‌ها هستند. به این منظور از آنالیز BET-BJH بر پایه جذب و دفع نیتروژن سطح نمونه استفاده شد تا این مشخصات به دست آورده شود که نتایج حاصله در جدول ۱) آورده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز مطابقت خوبی با نتایج آنالیز FESEM دارد و نشان می‌دهد که اندازه سطح فعال و قطر حفرات نمونه گل قرمز به ترتیب ۸/۰۰۳ (m^2/g) و ۶۷/۰۱۷ nm می‌باشد اما نمونه‌ای که توسط سنتز احتراقی تولید شده است به ترتیب دارای سطح فعال و قطر حفرات ۶۲/۵۶۸ (m^2/g) و ۲/۲۰۵ nm می‌باشد که می‌توان این امر را به دلیل ریزتر شدن ذرات در مرحله سنتز احتراقی دانست که در نهایت باعث سنتز کاتالیستی مطلوب

شده است. با توجه به کوچک‌تر بودن اندازه مولکول‌های اولئیک اسید (حدود ۰/۸ nm) نسبت به قطر حفرات هر دو نمونه می‌توان گفت که هر دو کاتالیست شرایط مناسبی از نظر قطر حفرات برای ورود مولکول‌های مواد واکنش دهنده دارا هستند. یکی از اهداف سنتز اسپینل مغناطیسی منیزیم ـ فریت به روش سنتز احتراقی، بهبود مشخصات از جمله افزایش مساحت سطح، حجم و اندازه حفرات می‌باشد. مساحت سطح، طی فرایند سنتز احتراقی افزایش یافته است و قطر حفرات نیز برای این واکنش مناسب است. از طرفی با توجه به آنالیز FESEM نمونه گل قرمز و غیر متخلخل بودن آن می‌توان گفت که قطر حفرات حاصل شده از آنالیز BET-BJH مربوط به حفرات نمی‌باشد و احتمالا به فاصله بین ذرات ارتباط پیدا می‌کند. با این توضیحات و با توجه قطر حفرات و اندازه سطح فعال نمونه‌ها می‌توان پیش‌بینی کرد که نمونه اسپینلی از شرایط بهتری برای انجام واکنش تولید بیودیزل برخوردار است.

جدول ۱ مشخصات فیزیکی ـ شیمیایی نمونه‌های سنتز شده: الف) اسپینل منیزیم ـ فریت MgFe، ب) گل قرمز RM

نانوکاتالیست	مساحت سطح (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	قطر حفرات (nm)
اسپینل منیزیم ـ فریت	۶۲/۵۶۸	۰/۲۶۲	۲/۲۰۵
گل قرمز	۸/۰۰۳	۰/۱۳۴۱	۶۷/۰۱۷

عملکرد کاتالیست‌ها در تولید بیودیزل. عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتز شده برای واکنش تبادل استری در شرایط کاملا یکسان (در دمای ۱۲۰°C، نسبت مولی الکل به روغن برابر با ۱۴، درصد وزنی کاتالیست نسبت به خوراک برابر ۶ و زمان واکنش ۴ ساعت) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی در شکل ۶- الف) ارائه شده است. واکنش استری شدن با اولئیک اسید توسط دو نمونه اسپینل و گل قرمز با روش حرارت‌دهی معمولی انجام شد. درصد تبدیل محصول اصلی تولید شده (متیل استر اسیدهای چرب) که توسط تیتراسیون حاصل شد، مقدار تبدیل در واکنش با استفاده از کاتالیست اسپینلی منیزیم فریت (٪ ۸۴/۶) اختلاف چشمگیری با محصول بیودیزل حاصل شده توسط کاتالیست گل قرمز (٪ ۶۲/۷) دارد. علاوه بر این نمونه اسپینلی که فرایند تولید بیودیزل بازدهی بالاتری نشان داد، برای بررسی قابلیت استفاده مجدد انتخاب گردید که نتایج این ارزیابی در شکل ۶- ب) آورده شده است. این نمونه در استفاده دوم و سوم بیشترین کاهش در تبدیل را نشان داد (به ترتیب ۵/۵ و ۳/۵ درصد کاهش). اما در استفاده‌های بعدی (چهارم تا ششم) درصد تبدیل کاهش چشمگیری نداشت (کمتر از ۲ درصد). دلیل این کاهش‌ها در مقدار درصد تبدیل را میتوان به پر شدن برخی از حفرات کاتالیست در استفاده‌های متوالی ارتباط داد که موجب شده است تا این حفرات در استفاده‌های بعدی در واکنش تأثیری نداشته باشند و درصد تبدیل کاهش یابد. با مقایسه نمونه اسپینلی در این پژوهش با نمونه‌های گل قرمز در سایر پژوهش‌ها هم مشخص می‌شود که نمونه مورد بررسی از کارایی بهتری برخوردار است. به عنوان مثال لیو و همکاران از گل قرمز فراوری شده برای تولید بیودیزل استفاده کردند که با وجود درصد تبدیل مطلوب (٪۹۴)، قابلیت استفاده مجدد مناسبی نداشت (در دومین استفاده بازده به کمتر از ٪۲۰ رسید) [۱۵] یا در کار دیگری از کاتالیست پتاسیم بر پایه گل قرمز برای واکنش تولید بیودیزل استفاده شد و تبدیل به ۹۴/۵۲ درصد رسید، اما در اولین استفاده مجدد (بدون هیچ فراوری دیگری) مقدار تبدیل به ۱۴/۳۹ درصد کاهش یافت [۱۳]. به نظر می‌رسد که سطح ویژه بالا در کنار ساختار متخلخل نمونه اسپینلی باعث شده تا این نمونه بسیار مطلوب‌تر و تأثیرگذار تر از کاتالیزور گل قرمز عمل کند. این مقایسه‌ها نشان می‌دهد که اسپینل بررسی شده در این پژوهش می‌تواند کارایی بهتری نسبت به گل قرمز داشته باشد، اما از دیدگاه اقتصادی مشخصا گل قرمز می‌تواند به عنوان یک جایگزین بسیار مناسب در نظر گرفته شود. به طور کلی می‌توان برای این واکنش خاص با مولکول‌های بزرگ نمونه اسپینل منیزیم ـ آهن را به عنوان یک کاتالیست قوی معرفی کرد.



شکل ۶ الف) درصد تبدیل کاتالیست‌های سنتز شده در واکنش تولید بیودیزل،
ب) قابلیت استفاده مجدد نمونه اسپینلی ($MgFe_2O_4$)

نتیجه‌گیری

کاتالیست اسپینل مغناطیسی منیزیم ـ فریت به منظور مشاهده بهبود در درصد تبدیل بیودیزل تولیدی در مقایسه با کاتالیست گل قرمز طراحی، سنتز و نتایج آن مطالعه شد. هدف اصلی این پژوهش علاوه بر مشاهده تأثیر مثبت بر درصد تبدیل نهایی بیودیزل تولیدی، انتخاب کاتالیست مناسب برای تولید بیودیزل در واکنش استری شدن نیز بوده است. بررسی‌ها نشان داد که کاتالیست اسپینل منیزیم ـ فریت در فرایند تولید بیودیزل، به سبب ساختار متخلخل و سطح ویژه بالاتر آن دارای درصد تبدیل بسیار بالاتر (اختلاف حدود ۲۲٪) نسبت به کاتالیست گل قرمز است. با این وجود مزیت ارزان بودن و وفور گل قرمز (ضایعات کارخانه‌های تولید آلومینوم) نسبت به کاتالیست اسپینلی را می‌توان مهم‌ترین نقطه قوت گل قرمز دانست. در هر حال اگر فقط مقدار تبدیل واکنش به عنوان عامل نهایی در نظر گرفته شود، کاتالیست اسپینل منیزیم ـ فریت می‌تواند انتخاب مناسبی در تولید بیودیزل توسط واکنش استریفیکاسیون باشد. هر چند که برای انتخاب یک کاتالیست صنعتی باید بررسی‌های اقتصادی نیز در نظر گرفته شود.

تقدیر و تشکر

با تشکر از «دانشکده مهندسی شیمی و مواد» و همچنین «آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست و محیط زیست» مجتمع

آموزش عالی و فنی مهندسی اسفراین که در انجام این پژوهش نهایت همکاری را داشتند.

مراجع

[1] K. Ghavami, F. Akhlaghian, and F. Rahmani, "Potassium compounds-Al_2O_3 catalyst synthesized by using the sol-gel urea combustion method for transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, no. 4, pp. 1139-1152, 2022. https://doi.org/10.1007/s13399-020-00731-z

[2] S. Ghavami, F. Akhlaghian, S. Mohammadiazar, and F. Rahmani, "Biodiesel production from sunflower and waste cooking oils using KO/RGO catalyst," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 43, no. 1, p. e14235, 2024. https://doi.org/10.1002/ep.14235

[3] A. Godarzi, P. Vaziri, F. Akhlaghian, F. Rahmani, and M. and Khaledian, "Innovative magnetic catalyst facilitates biodiesel production via transesterification of sunflower and waste cooking oils," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 45, no. 4, pp. 12277-12294, 2023. https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2272671

[4] K. Ghavami, F. Rahmani, and F. Akhlaghian, "Production of Green Fuel Biodiesel from Sunflower Oil Using K_2O Nanoparticles Sonochemically Immobilized over Bentonite," *Fuel and Combustion*, vol. 13, no. 2, pp. 89-101, 2020.

[5] F. Akram, H. Aslam, M. Suhail, T. Fatima, and I. ul Haq, "Divulging the future of sustainable energy: Innovations and challenges in algal biodiesel production for green energy," *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 75, p. 104266, 2025. https://doi.org/10.1016/j.seta.2025.104266

[6] M. Hassan Pranta and H. Muk Cho, "A comprehensive review of the evolution of biodiesel production technologies," *Energy Conversion and Management*, vol. 328, p. 119623, 2025. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119623

[7] V. Mandari and S. K. Devarai, "Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: A critical review," *BioEnergy Research*, vol. 15, no. 2, pp. 935-961, 2022. https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w

[8] I. Riaz *et al.*, "A review on catalysts of biodiesel (methyl esters) production," *Catalysis Reviews*, vol. 66, no. 4, pp. 1084-1136, 2024. https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2108197

[9] H. Jabbari, "Production of methyl ester biofuel from sunflower oil via transesterification reaction," *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 52-55, 2018.

[10] N. Anil *et al.*, "Advancements in sustainable biodiesel production: A comprehensive review of bio-waste derived catalysts," *Energy Conversion and Management*, vol. 318, p. 118884, 2024. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118884

[11] I. S. Abd Manaf *et al.*, "A review for key challenges of the development of biodiesel industry," *Energy Conversion and Management*, vol. 185, pp. 508-517, 2019. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.02.019

[12] A. A. Babadi *et al.*, "Emerging technologies for biodiesel production: processes, challenges, and opportunities,"

Biomass and Bioenergy, vol. 163, p. 106521, 2022. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521

[13] K. Liu, G. Wei, Y. Zhu, L. Zhang, and Z. He, "A clean route of biodiesel production using red mud-based potassium catalyst," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 5, p. 111015, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111015

[14] J. I. Orege *et al.*, "Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification," *Energy Conversion and Management*, vol. 258, p. 115406, 2022. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406

[15] Q. Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, and J. Yang, "Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 4, pp. 823-829, 2013. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9

[16] M. Senthil, K. Visagavel, C. G. Saravanan, and K. Rajendran, "Investigations of red mud as a catalyst in Mahua oil biodiesel production and its engine performance," *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 7-14, 2016. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.027

[17] J. Duan *et al.*, "Tailoring nickel precursors on red mud supports for catalytic hydrodeoxygenation of palmitic acid towards green diesel production," *Renewable Energy*, vol. 241, p. 122279, 2025. https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.122279

[18] M. Almessiere *et al.*, "Electronic, magnetic, and microwave properties of hard/soft nanocomposites based on hexaferrite SrNi0. 02Zr0. 02Fe11. 96O19 with variable spinel phase MFe2O4 (M= Mn, Co, Cu, and Zn)," *Ceramics International*, vol. 47, no. 24, pp. 35209-35223, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.064

[19] P. Tancredi, P. C. Rivas-Rojas, O. Moscoso-Londoño, D. Muraca, M. Knobel, and L. M. Socolovsky, "Size and doping effects on the improvement of the low-temperature magnetic properties of magnetically aligned cobalt ferrite nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 894, p. 162432, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162432

[20] B. Karmakar and G. Halder, "Accelerated conversion of waste cooking oil into biodiesel by injecting 2-propanol and methanol under superheated conditions: A novel approach," *Energy Conversion and Management*, vol. 247, p. 114733, 2021. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114733

[21] M. T. Grosmann *et al.*, "Hydrated metal salt pretreatment and alkali catalyzed reactive distillation: A two-step production of waste cooking oil biodiesel," *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 176, p. 108980, 2022. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108980

[22] I. Rizwanul Fattah *et al.*, "State of the art of catalysts for biodiesel production," *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, p. 101, 2020. https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101

[23] B. Changmai, C. Vanlalveni, A. P. Ingle, R. Bhagat, and S. L. Rokhum, "Widely used catalysts in biodiesel production: a review," *RSC advances*, vol. 10, no. 68, pp. 41625-41679, 2020. https://doi.org/10.1039/D0RA07931F

[24] H. Nayebzadeh, F. Naderi, and B. Rahmanivahid, "Assessment the synthesis conditions of separable magnetic spinel nanocatalyst for green fuel production: optimization of transesterification reaction conditions using response

surface methodology," *Fuel*, vol. 271, p. 117595, 2020. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117595

[25] T. Amani, M. Haghighi, and B. Rahmanivahid, "Microwave-assisted combustion design of magnetic Mg–Fe spinel for MgO-based nanocatalyst used in biodiesel production: Influence of heating-approach and fuel ratio," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 80, pp. 43-52, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.029

[26] B. Rahmanivahid, M. Pinilla-de Dios, M. Haghighi, and R. Luque, "Mechanochemical synthesis of CuO/MgAl2O4 and MgFe2O4 spinels for vanillin production from isoeugenol and vanillyl alcohol," *Molecules*, vol. 24, no. 14, p. 2597, 2019. https://doi.org/10.3390/molecules24142597

[27] B. Rahmanivahid, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and H. Nayebzadeh, "Fabrication of super basic BaxMg (1-x) Fe2O4 magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production," *Materials Research Bulletin*, vol. 165, p. 112321, 2023. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112321

[28] H. Nayebzadeh and M. Hojjat, "Fabrication of SO42−/MO–Al2O3–ZrO2 (M= Ca, Mg, Sr, Ba) as Solid Acid–Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 5, pp. 2027-2037, 2020. https://doi.org/10.1007/s12649-018-0526-0